

= US 4,609,535

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : **2 550 181**  
là n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction

(21) N° d'enregistrement national : **84 12308**

(51) Int Cl<sup>4</sup> : C 01 B 25/30.

(12) **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

(22) Date de dépôt : 3 août 1984.

(30) Priorité : AU, 4 août 1983, n° PG 0662.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 8 février 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

(71) Demandeur(s) : *THOMAS Griffith.* — AU.

(72) Inventeur(s) : Griffith Thomas.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Orès.

(54) Extraction de phosphate solubles à partir de phosphates de fer et d'aluminium d'origine naturelle, à l'aide de solutions d'hydroxydes et de carbonate de métal alcalin.

(57) La présente invention est relative à un procédé de production de phosphates de métal alcalin. Ce procédé qui consiste à extraire le phosphate de métal alcalin à partir d'une matière contenant des phosphates de fer et d'aluminium est caractérisé en ce qu'on lessive cette matière avec une solution de carbonate de métal alcalin pour produire un produit de lessivage contenant des phosphates dissous et que l'on récupère des phosphates de métal alcalin à partir du produit de lessivage.

Application à la production de phosphates de métal alcalin.

FR 2 550 181 - A1

## 1

La présente invention est relative à l'extraction de phosphates solubles à partir de phosphates de fer et d'aluminium d'origine naturelle.

5 L'Art antérieur implique la dissolution de phosphates complexes de fer et d'aluminium dans de l'hydroxyde de sodium, ainsi que cela est décrit plus en détail par la suite.

La présente invention est caractérisée par l'utilisation de solutions de carbonate de métal alcalin pour lessiver des phosphates d'origine naturelle. Selon une mise en oeuvre préférée de la présente invention, le lessivage avec un carbonate est suivi d'un autre lessivage avec un hydroxyde de métal alcalin. Le procédé conforme à la présente invention peut être appliqué à de nombreux types de phosphates d'origine naturelle, comprenant ceux des Iles Christmas, du Sénégal, du Brésil et d'autres provenances.

Le lessivage avec un carbonate est de préférence effectué à une température élevée, par exemple de 70°C jusqu'au point d'ébullition sous la pression atmosphérique, ou sous une pression imposée de 100 à 150°C.

20 Dans une mise en oeuvre de la présente invention, la barrandite, un phosphate de fer et d'aluminium d'origine naturelle, est lessivée sous pression à 100 - 150°C avec une solution de carbonate de potassium pour former une solution d'orthophosphates de potassium et d'aluminate de potassium.

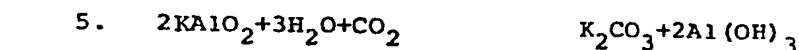
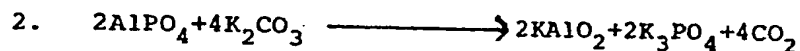
25 Les solides résiduels sont lessivés à nouveau avec une solution d'hydroxyde de potassium à 70 - 90°C, pour fournir une extraction pratiquement complète du phosphore et de l'aluminium de la barrandite initiale. Des solides résiduels sont séparés des solutions et celles-ci sont refroidies pour que

30 les orthophosphates de potassium se séparent. On refroidit la solution résultante pour faire précipiter le trihydrate d'aluminium et on recycle le carbonate de potassium résultant pour lessiver à nouveau de la barrandite.

On suppose que les réactions qui ont lieu peuvent être représentées de façon simplifiée, de la façon suivante :

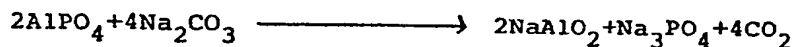
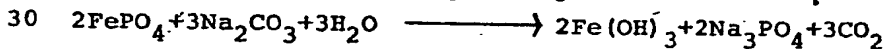
35

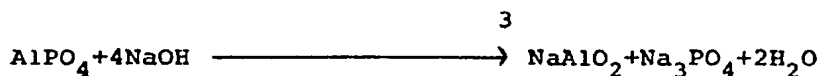
2



Selon une autre mise en oeuvre de la présente invention, on lessive un minerai de qualité C des Iles Christmas, un phosphate complexe de calcium, de fer et d'aluminium d'origine naturelle, avec une solution chaude de carbonate de sodium pour former une solution d'orthophosphates de sodium et d'aluminate de sodium. Les solides résiduels sont lessivés avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium, pour mettre en solution pratiquement tout le phosphore et l'aluminium associés au fer et à l'aluminium dans le minerai initial. Des solides résiduels constitués essentiellement de phosphate de calcium et d'hydroxyde de fer, sont séparés de la solution qui est ensuite refroidie pour permettre la séparation par cristallisation des orthophosphates de sodium. La solution résultante est carbonatée pour faire précipiter l'hydroxyde d'aluminium et la solution résultante de carbonate de sodium est recyclée pour lessiver une autre quantité de minerai de qualité C des Iles Christmas.

On suppose que les réactions qui ont lieu, peuvent être représentées de façon simplifiée de la façon suivante :





5            Selon une troisième mise en oeuvre de la présente invention, on traite un minerai de phosphate de calcium contaminé par des quantités mineures de phosphates de fer et d'aluminium, qui le rendent indésirable pour la fabrication classique d'engrais, pour en réduire la teneur en fer et en  
10 aluminium. Le minerai basse qualité de Floride est un minerai de ce type. Après lessivage avec une solution chaude de carbonate de sodium, la solution résultante de phosphate et de carbonate de sodium est séparée du minerai qui n'a pas réagi et de l'hydroxyde de fer. La matière insoluble est en-  
15 voyée dans un classeur pour éliminer autant d'hydroxyde de fer colloïdal que possible et elle convient alors pour la fabrication classique d'engrais.

La solution d'aluminate de sodium et de phosphate de sodium est refroidie pour que les orthophosphates de so-  
20 dium se séparent par cristallisation et la solution restante est carbonatée pour produire du carbonate de sodium et de l'hydroxyde d'aluminium. Le carbonate de sodium est recyclé pour lessiver une autre quantité de minerai de Floride de basse qualité.

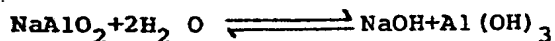
25            On pense que les réactions qui ont lieu, peuvent être représentées de façon simplifiée par les équations indiquées dans la deuxième mise en oeuvre de la présente invention.

Il doit être bien entendu que dans la description  
30 ci-dessus de la présente invention, des composés du sodium sont aussi applicables dans le cas où des composés du potassium sont mentionnés, et vice-versa.

Selon l'Art antérieur, on dissout des phosphates  
35 complexes de fer et d'aluminium dans de l'hydroxyde de sodium.

La solution résultante est débarrassée des solides résiduels, refroidie pour provoquer la séparation par cristallisation du phosphate de sodium et la solution résultante d'aluminate de sodium est décomposée en hydroxyde d'aluminium et hydroxyde de sodium, voir Rothbaum et Reeve, "Recovery of Alumina and Phosphate from Christmas Island C Phosphate" N.Z. Journal of Science, Vol. II No. 4, December, 1968.

Cette technique semble présenter un avantage selon lequel le sodium associé à l'aluminium dans la solution peut être récupéré sous forme d'hydroxyde de sodium. Cependant, la décomposition de l'aluminate de sodium, le procédé Bayer, nécessite d'importants récipients pour la décomposition, la remise en circulation de grands volumes d'hydroxyde d'aluminium d'ensemencement et l'utilisation de solutions relativement diluées pour provoquer la décomposition de l'aluminate de sodium. La solution d'hydroxyde de sodium récupérée après la décomposition Bayer :



doit être évaporée pour être réutilisée. On remarquera à partir de l'équation 2, que l'on ne récupère que 25 % de l'hydroxyde de sodium réagissant avec le phosphate d'aluminium par le procédé Bayer et rien des phosphates de fer (équation 3).

Le procédé conforme à la présente invention offre un avantage en ce qu'il supprime le coût de l'investissement et du fonctionnement d'unités de décomposition de grande dimension, des évaporateurs et de l'équipement de recyclage de la solution d'ensemencement. La quantité relativement faible de carbonate de métal alcalin produit lors de la décomposition de l'aluminate de métal alcalin, est recyclée pour dissoudre une autre quantité de minéral de phosphate, selon les réactions 1 et 2.

Le procédé conforme à la présente invention offre un autre avantage en ce que le carbonate et l'hydroxyde de potassium peuvent être utilisés pour produire du phosphate

de potassium intéressant. Dans le cas où de l'hydroxyde de potassium est utilisé pour dissoudre des phosphates de fer et d'aluminium, l'aluminate de potassium résultant ne convient pas pour permettre la récupération de l'hydroxyde de potassium selon un procédé analogue au procédé Bayer avec l'aluminate de sodium, mais l'aluminate de potassium peut être facilement décomposé par le dioxyde de carbone.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre.

L'invention sera mieux comprise à l'aide du complément de description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention.

Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples de mise en oeuvre, sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

#### EXEMPLE 1

Cent grammes de Barrandite des Îles Christmas sont broyés dans une solution chaude de carbonate de sodium recyclée, en provenance d'expériences antérieures et sont lessivées dans des récipients, sous agitation pendant une heure à 70°C. On dissout ainsi environ 13 % de phosphate présent dans le minerai initial.

La bouillie de barrandite broyée est à nouveau traitée avec de l'hydroxyde de sodium dans des réacteurs, sous agitation.

Cet hydroxyde de sodium est ajouté sous forme d'une solution à 50 % et la suspension de barrandite est agitée pendant 30 minutes à 80°C. On a calculé la quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée, pour qu'elle soit équivalente stœchiométriquement à celle du phosphate "disponible pour le produit caustique" présent dans la barrandite de départ. On définit le "phosphate disponible pour le produit caustique" comme

étant le phosphate total, moins 0,7 fois le calcium présent, par exemple, équivalant en gros au phosphate de calcium.

Des solides résiduels, consistant largement en composés insolubles du fer et en phosphate de calcium, sont séparés par filtration de la solution de lessivage, à 70°C. Cette solution clarifiée est alors refroidie à 20°C lorsque pratiquement tout le phosphate présent a cristallisé sous forme d'orthophosphates de sodium.

Les orthophosphates de sodium sont séparés par filtration et la solution d'aluminate de sodium résiduelle est réchauffée à 35°C, puis additionnée d'une petite quantité d'hydroxyde d'aluminium pour provoquer une précipitation ultérieure. On fait barbotter du dioxyde de carbone dans la solution, pour mettre en suspension l'hydroxyde d'aluminium et décomposer l'aluminate de sodium en carbonate de sodium et hydroxyde d'aluminium. Après trois heures de carbonatation, on sépare l'hydroxyde d'aluminium en le filtrant à 35°C et l'on refroidit la solution résultante de carbonate de sodium à 20°C, pour que le carbonate de sodium se sépare en cristallisant, puis on récupère ce dernier. La solution résultante contenant du carbonate de sodium et une petite quantité de phosphate de sodium, est recyclée afin de lessiver une autre quantité de barrandite.

Conformément à ce procédé, on peut donc récupérer plus de 90 % du phosphate soluble dans la barrandite. On récupère sous forme de carbonate de sodium, plus de 90 % du sodium qui a réagi pour former l'aluminate de sodium, à savoir environ 20 % de l'hydroxyde de sodium mis en oeuvre.

#### EXEMPLE 2

On utilise dans cette expérience la technique qui est décrite dans l'Exemple 1, à la différence qu'après le broyage et le lessivage dans le carbonate de sodium recyclé, on chauffe la bouillie de barrandite broyée jusqu'au point d'ébullition pour éliminer une partie du dioxyde de carbone présent sous forme de carbonate acide de sodium. Par ce moyen,

la quantité d'hydroxyde de sodium utilisée pour le lessivage ultérieur est réduite à 90 % de la valeur stœchiométrique.

EXEMPLE 3

Dans cette expérience, le carbonate de potassium et l'hydroxyde de potassium sont mis en oeuvre à la place des composés du sodium dans l'Exemple 2. Etant donné la plus grande causticité des sels de potassium, environ 20 % du phosphate disponible pour le produit caustique, sont solubilisés pendant le broyage et la quantité d'hydroxyde de potassium utilisée pour le lessivage ultérieur est réduite à 85 % de la quantité stœchiométrique. Il en est résulté globalement qu'il ne s'est pas produit de carbonate de potassium comme produit secondaire et que la solution obtenue après précipitation de l'hydroxyde d'aluminium pouvait être recyclée directement vers l'étape de broyage.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée, de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de production de phosphates de métal alcalin à partir d'une matière contenant des phosphates de fer et d'aluminium, caractérisé en ce qu'on lessive cette matière avec une solution de carbonate de métal alcalin pour produire un produit de lessivage contenant des phosphates dissous et que l'on récupère des phosphates de métal alcalin à partir du produit de lessivage.

2.- Procédé de production de phosphates de métal alcalin à partir d'une matière contenant des phosphates de fer et d'aluminium, caractérisé en ce que l'on lessive la matière avec une solution de carbonate de métal alcalin pour réaliser la dissolution des phosphates de cette matière, qu'on la lessive à nouveau avec un hydroxyde de métal alcalin pour effectuer une dissolution supplémentaire des phosphates de cette matière et que l'on récupère les phosphates de métal alcalin à partir de ce produit de lessivage.

3.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le lessivage avec la solution de carbonate de métal alcalin est effectué à une température élevée.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le lessivage avec la solution de carbonate de métal alcalin est effectuée sous pression, de 100 à 150°C.

5.- Procédé de production de phosphates de métal alcalin à partir de minerai de phosphate d'origine naturelle, caractérisé en ce qu'on lessive le minerai avec une solution chaude de carbonate de métal alcalin pour effectuer la dissolution des phosphates du minerai, on ajoute un hydroxyde de métal alcalin et on poursuit le traitement pour réaliser une dissolution supplémentaire des phosphates du minerai, on élimine les solides résiduels du produit de lessivage et on refroidit ce dernier pour en faire précipiter des phosphates.

6.- Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'on carbonate la solution à partir de laquelle les

phosphates ont précipité, pour en faire précipiter l'hydroxyde d'aluminium et l'on élimine l'hydroxyde d'aluminium précipité pour produire une solution de carbonate de métal alcalin qui peut être recyclée vers l'étape de lessivage initiale.

5 7.- Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le lessivage avec la solution de carbonate de métal alcalin, est effectuée à une température élevée.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le lessivage avec la solution de carbonate de métal  
10 alcalin, est effectuée sous pression de 100 à 150°C.

9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le carbonate de métal alcalin est du carbonate de sodium.

10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le carbonate de métal  
15 alcalin est du carbonate de potassium.

11.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on lessive un minerai de phosphate de calcium contaminé par des quantités mineures de phosphates de fer et  
20 d'aluminium, avec une solution chaude de carbonate de sodium, si bien que la teneur en phosphates de fer et d'aluminium dans le minerai est réduite et que le solide résiduel comprenant principalement du phosphate de calcium est rendu convenable pour être utilisé dans la fabrication d'engrais classique.  
25

12.- Produit d'un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11.